



## **Analyses spectroscopiques d'un plasma CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (97%-3%), de type atmosphère martienne, par torche ICP**

Damien Vacher, Géraldine Faure, M. Lino da Silva, M. Dudeck, Pascal André

### **► To cite this version:**

Damien Vacher, Géraldine Faure, M. Lino da Silva, M. Dudeck, Pascal André. Analyses spectroscopiques d'un plasma CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (97%-3%), de type atmosphère martienne, par torche ICP. Colloque sur les Arcs Electriques - CAE 2005, 2005, Orléans, France. pp.43. hal-00019940

**HAL Id: hal-00019940**

**<https://hal.science/hal-00019940>**

Submitted on 2 Mar 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **Analyses spectroscopiques d'un plasma CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (97%-3%), de type atmosphère martienne, par torche ICP**

Vacher D.<sup>(1)</sup>, Faure G.<sup>(1)</sup>, Lino da Silva M.<sup>(3)</sup>, Dudeck M.<sup>(2)</sup>, André P.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>*Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques, CNRS, 24 Av. des Landais, F63177 Aubière cedex, France,*

<sup>(2)</sup>*Laboratoire d'Aérodynamique, CNRS, 1C Av. de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France,*

<sup>(3)</sup>*Center for Plasma Physics, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisbonne, Portugal*

## **Résumé**

Une torche à plasma à couplage inductif, fonctionnant à la pression atmosphérique, est utilisée pour créer un plasma à partir d'un mélange CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> reproduisant une atmosphère martienne (97%-3%). La fréquence ainsi que la puissance de fonctionnement de la torche ICP sont respectivement 64 Mhz et 3 kW. Ce type d'outil analytique permet d'obtenir un plasma relativement proche de l'équilibre thermodynamique. La caractérisation du plasma consistera dans un premier temps à déterminer la composition chimique; un code de calcul basé sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs est utilisé. Dans un second temps, les profils de températures seront données à travers les applications de l'inversion d'Abel des systèmes moléculaires considérés. Les mesures spectroscopiques couvrent le domaine [250-800] nm et sont réalisés à l'intérieur des spires inductives. Chaque spectre est ainsi comparé au code SESAM (Simulation de l'Emission Spectrale de l'Atmosphère de Mars).

## **1. Introduction**

Lorsqu'un véhicule aérospatiale, par exemple la sonde de Huygens, voyage à haute vitesse sous une atmosphère quelconque, une onde de choc se crée sur le front de celui-ci. Si la température de la couche est suffisamment élevée, le gaz environnant est alors ionisé. La connaissance des flux radiatifs consécutifs à la formation de ce plasma revêt alors une importance capitale quant au devenir de la sonde lors d'une rentrée atmosphérique.

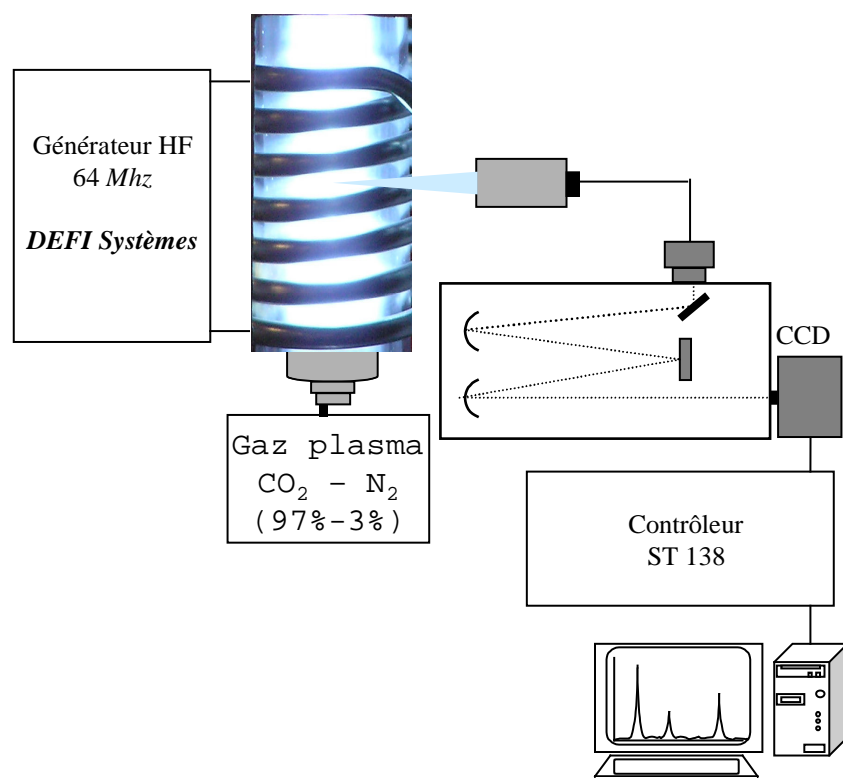
L'évaluation et la validation de modèles de radiation relatifs aux phénomènes de rentrées atmosphériques font partie intégrante des processus de recherche spatiale. Un cas test 1 a été spécialement conçu pour valider les codes de modèles spectroscopiques "raie par raie" ainsi que les données spectrales utilisées pour les calculs radiatifs "raie par raie". Le cas le plus simple étant la modélisation d'un plasma à l'équilibre thermo-chimique, l'utilisation d'une torche à plasma à couplage inductif satisfaisant ces conditions s'est avéré intéressante. Ce cas test 1, initialement prévu pour valider les mesures dans un plasma d'air [1], s'est étendu à une étude spectroscopique d'un plasma formé avec un mélange de gaz similaire à la composition chimique de l'atmosphère martienne. Cette étude revêt un intérêt particulier dans l'objectif de valider les données spectrales ainsi que les codes de calculs radiatifs relatifs aux rentrées atmosphériques martienne (code SESAM). Le papier se décompose de la manière suivante. Dans la partie 2, toutes les caractéristiques du dispositif expérimental ainsi que le processus de calibration sont donnés. Dans la partie 3, les spectres expérimentaux dans le domaine spectral [250-800] nm sont présentés. Dans la partie 4, une discussion est proposée autour de l'hypothèse faite sur les équilibres chimique et thermique. D'un côté, l'équilibre thermique est étudié par comparaison entre les spectres numériques et expérimentaux. De l'autre côté, la détermination des taux de réactions nous amène à penser que l'équilibre chimique est atteint en ce qui concerne nos conditions expérimentales. Enfin, la composition chimique d'un plasma de mélange CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (97%-3%) de type martien est donnée à travers l'utilisation d'un code de calcul basé sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs.

## 2. Dispositif expérimental

### 2.1. Caractéristiques principales

La torche ICP-T64 du LAEPT de Clermont-Ferrand est une torche classique capable de fonctionner avec différents types de gaz plasmagène (air, argon, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et autres mélanges gazeux). Le système de plasma à couplage inductif travaille à une fréquence de 64 MHz. Un inducteur de 7 spires, refroidi par air, est utilisé pour démarrer et alimenter le plasma de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Il sera noté que l'utilisation d'un inducteur 7 spires modifie de manière significative l'aspect du plasma en comparaison avec un inducteur 5 spires classique. Un canal lumineux relativement étroit est observé. Une première hypothèse sur l'apparition de ce phénomène concerne le fait que la décharge n'est pas seulement inductive mais aussi capacitive, induisant une composante axiale du champ électrique. Une seconde hypothèse est l'influence de l'effet de peau dont la valeur peut être différente suivant le type de gaz utilisé pour former le plasma. Ainsi, dans notre cas, la zone analytique est restreinte à une région très proche de l'axe du plasma.

Les principales caractéristiques de l'ensemble expérimental et les conditions opératoires sont reportées sur la Figure 1 et le Tableau 1, respectivement. Le plasma, généré à travers l'inducteur qui délivre une puissance de 3 kW, est confiné à l'intérieur d'un tube de quartz de diamètre 28 mm. Le gaz plasmagène est injecté avec un débit constant de 6.6 l/min (pour avoir un mélange de 97% CO<sub>2</sub> - 3% N<sub>2</sub> en proportion molaire, les débits de CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> sont respectivement de 6.4 et 0.2 l/min).



**Figure 1.** Dispositif expérimental.

**Tableau 1.** Principales caractéristiques du dispositif expérimental.

*Plasma à couplage inductif*

Type : ICP-T64

Puissance : 64 MHz, 3 kW

Inducteur : 7 spires, refroidi par air

Débit gaz plasmagène : 6.6 l.min<sup>-1</sup>

Pression : pression atmosphérique

Torche : tube de quartz de diamètre 28 mm

*Dispositif optique*

Spectromètre: Chromex ST 138

Focale : 500 mm

Type : Czerny-turner

Fente d'entrée : e = 100 µm

Réseau : 1800 traits.mm<sup>-1</sup>

Détecteur : CCD EEV 1152×1242 pixels

Résolution spatiale : 1 mm

Fonction d'appareil : 0.08 nm

Le dispositif optique, placé à 34.3 cm de l'axe du plasma, permet d'avoir une résolution spatiale de 1 mm. Les intensités des raies spectrales sont mesurées avec un monochromateur de type Czerny-turner de focale 0.5 m relié à un détecteur CCD (1152×1242 pixels, chaque pixel ayant une largeur de 22.5 microns). Un réseau 1800 traits.mm<sup>-1</sup> est utilisé. La fonction d'appareil  $\Delta\lambda_{app}$ , assimilable à la largeur à mi-hauteur d'un profil gaussien, est calculé à partir de la relation

$$\Delta\lambda_{app} = FWM f_p D^{-1} \quad (1)$$

où FWM est exprimé en pixels,  $D^{-1}$  représente le pouvoir dispersif du réseau (1.025 nm/mm) et  $f_p$  définit la dimension du pixel (22.5 microns). La valeur calculée de  $\Delta\lambda_{app}$  est 0.08 nm pour une fente d'entrée égale à 100 microns.

## 2.2. Calibration en intensité

Le spectre d'émission mesuré doit être corrigé de la réponse spectrale du système optique, ce qui inclut la lentille, le monochromateur et le détecteur CCD. Ainsi, une calibration en intensité, entre 250 nm et 800 nm, est nécessaire pour tenir compte de tous ces effets. Une lampe Deutérium (HAMAMATSU L1626 30W) et une lampe à filament de tungstène (OSRAM WI14) sont utilisées pour couvrir le domaine [200-400] nm et [300-800] nm respectivement.

La procédure de calibration est réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celles considérées pour les acquisitions spectrales expérimentales. La radiance spectrale des deux lampes étalons est reportée sur la Figure 2. La Figure 3 représente la réponse spectrale de l'ensemble optique. L'aberration chromatique ne sera pas prise en compte dans cette expérience. La Figure 4 reporte l'influence de l'aberration chromatique en fonction de la longueur d'onde. Il peut être noté que cette variation de la distance focale devient significative à partir des longueurs d'ondes proches de 300 nm.

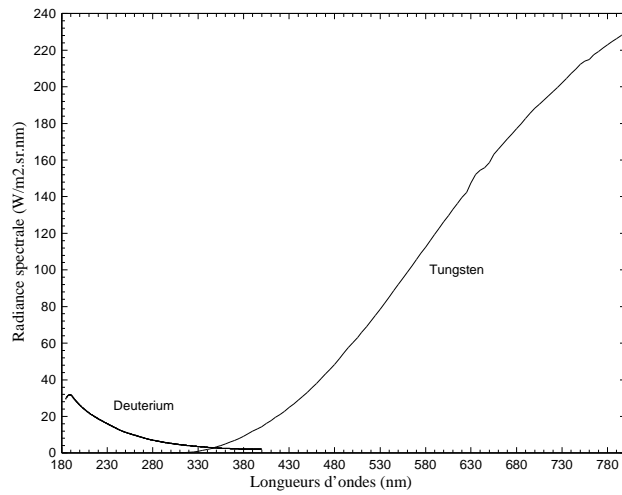


Figure 2. Radiance spectrale des lampes étalons de deutérium et de tungstène.

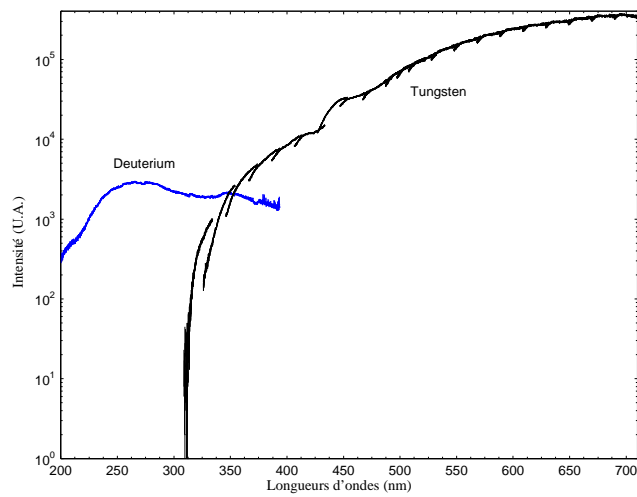


Figure 3. Réponse spectrale du système optique pour les lampes étalons de deutérium et de tungstène.

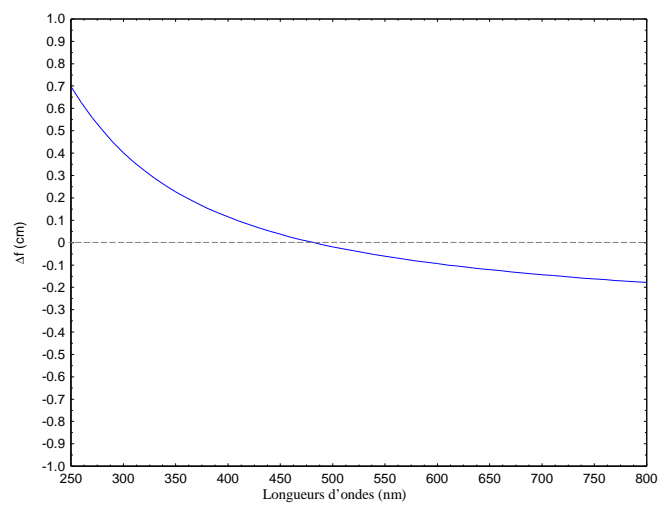


Figure 4. Variation de la distance focale en fonction de la longueur d'onde, avec une lentille en quartz.

### 3. Spectre expérimental

La spectroscopie d'émission atomique ou moléculaire est la méthode non-intrusive la plus simple pour faire le diagnostic d'un plasma. La zone analytique est limitée entre la quatrième et la cinquième spire de l'inducteur où la réponse lumineuse est la plus intense. Chaque spectre correspond à une acquisition de 1 seconde et le bruit de fond électronique est automatiquement retranché. La Figure 5 reporte un spectre global enregistré à partir de l'émission d'un plasma de type martien dans le domaine [250-720] nm.

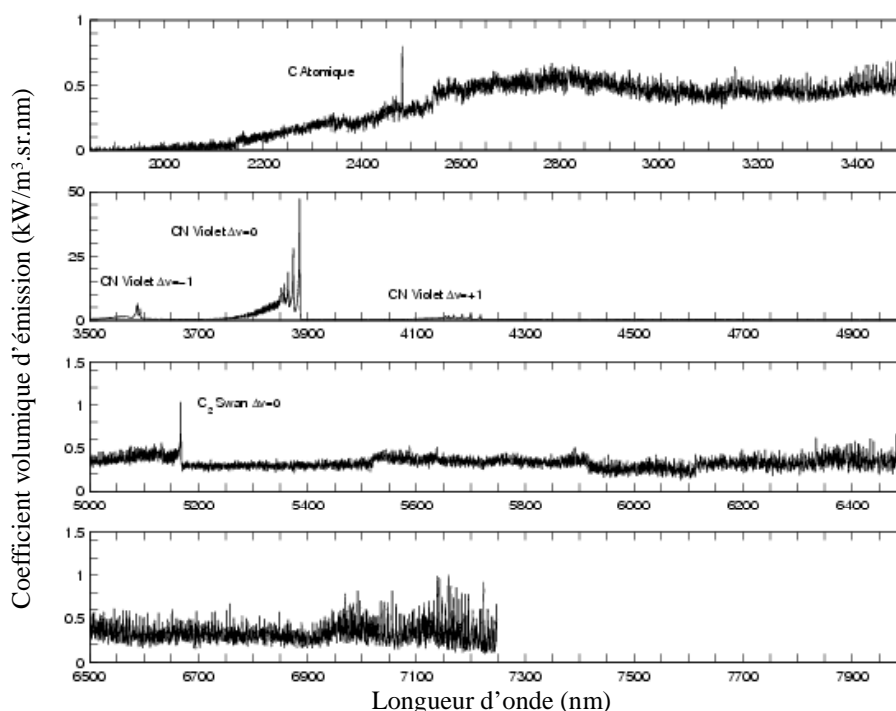


Figure 5. Emission d'un plasma  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  à l'intérieur de l'inducteur de la torche ICP.

L'émission moléculaire de CN est prédominante alors que l'émission de  $\text{C}_2$  est relativement faible. Nous pouvons également observer une raie atomique de carbone dans le proche UV à 248 nm. Des mesures jusqu'à 900 nm peuvent être réalisées mais un problème avec la torche ICP a empêché d'atteindre ce domaine de longueurs d'ondes. L'application de l'inversion d'Abel et la calibration en intensité ont été effectuées dans le but d'obtenir le coefficient d'émission volumique de chaque longueur d'onde intéressante.

Une attention toute particulière doit être prise sur l'application de l'inversion d'Abel dans les torches ICP. La courbure du cylindre de quartz peut jouer un rôle non négligeable dans les acquisitions spectrales. En ce qui concerne nos conditions expérimentales, par des considérations géométriques, le signal reçu par le système optique ne correspond plus à la position concernée dans le plasma dès lors que la position radiale de la fibre optique est au-delà de 7 mm. Dans notre cas, la zone analytique étant restreinte à 2-2.5 mm autour de l'axe du plasma, l'inversion d'Abel peut être appliquée correctement.

La Figure 6 représente l'évolution radiale des pics d'intensités relatifs à l'émission de la molécule CN. La Figure 7 montre les résultats de l'application de l'inversion d'Abel pour une longueur d'onde particulière. Il doit être noté que pour chaque profil radial d'intensité, une interpolation par splines cubiques et un fit par un polynôme de degré 9 ont été réalisés avant d'appliquer l'inversion d'Abel.

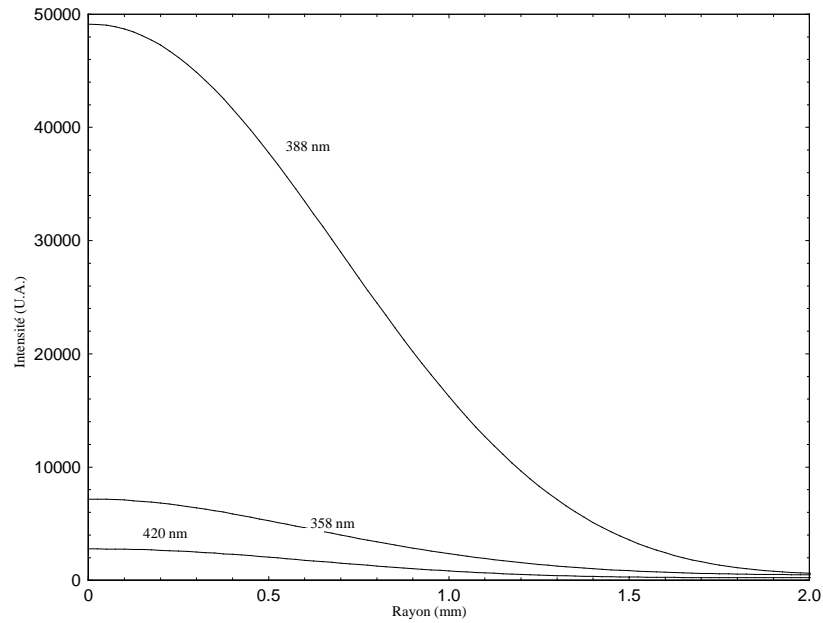


Figure 6. Evolution radiale de pics d'intensités relatifs à l'émission de la molécule CN.

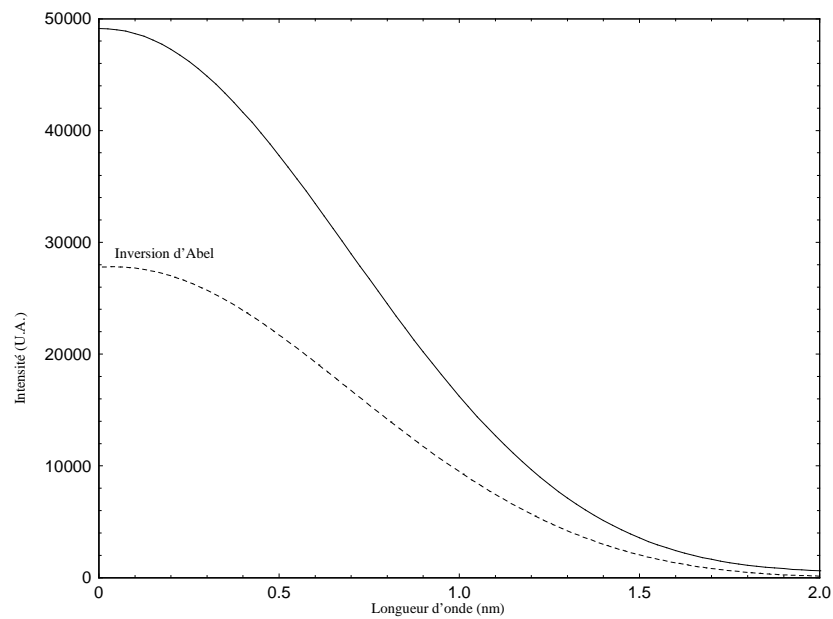


Figure 7. Exemple d'application de l'inversion d'Abel sur un pic d'intensité de CN (388 nm).

#### 4. Equilibre thermodynamique

Un plasma à couplage inductif travaillant à la pression atmosphérique peut généralement être considéré en équilibre thermodynamique. Dépendant du type de gaz et de la puissance injectée, un léger déséquilibre thermique peut être observé dans ce genre de plasma. C'est le cas pour les plasmas d'air où un facteur de 1.1-1.2 peut exister entre la température électronique et celle des particules lourdes [2]. Il sera montré à partir des spectres expérimentaux et numériques que l'équilibre thermique est atteint avec nos conditions opératoires. Le problème de l'équilibre chimique est aussi posé dans le but de confirmer la possibilité de réaliser des acquisitions spectrales à l'intérieur de l'inducteur d'une torche à plasma.

Ces acquisitions étant effectuées entre la quatrième et cinquième spire de l'inducteur, il faut s'assurer que l'équilibre chimique est atteint en ce point. La première étape consiste à calculer le temps

de résidence de l'écoulement. La distance entre deux spires consécutives est 4 mm. Le débit massique  $m$  est fixé et la densité  $p$  reste équivalente à celle correspondante à la température ambiante, sachant que le flux transite à vitesse constante à l'intérieur du tube de quartz. La vitesse du flux peut alors être déterminée; le temps de résidence à partir de l'inducteur jusqu'au point considéré précédemment correspond à 0.12s. Ainsi, le temps de résidence du gaz plasmagène entre la quatrième et cinquième spire est de 30 ms.

#### 4.1. Equilibre thermique

Le code SESAM [3] a été utilisé pour reproduire les spectres de CN obtenus le long du rayon du plasma. La distribution des niveaux vibrationnels et rotationnels du spectre simulé est itérée jusqu'à obtenir une bonne concordance avec le spectre expérimental. Les niveaux vibrationnels et rotationnels trouvés suivent une distribution de Boltzmann sont à l'équilibre ( $T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}}$ ) et ce, sur tout le domaine radial où l'émission du plasma a été enregistrée (0-2.5 mm). Un exemple de fit est reporté sur la Figure 8 pour les transitions du système violet de CN ( $\Delta v = 0, -1$ ).

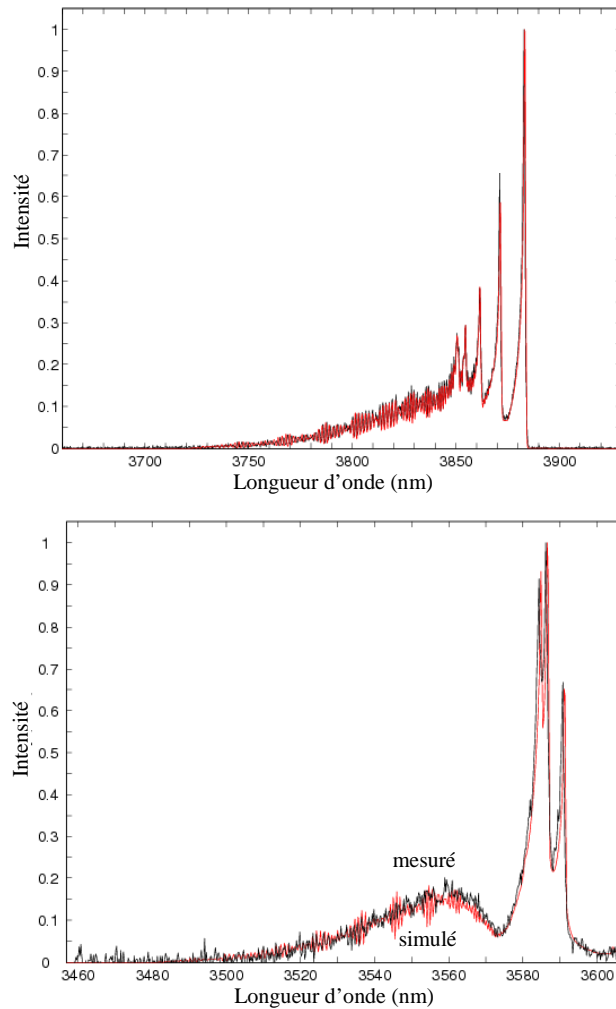


Figure 8. Simulation de l'émission radiative du système violet du CN sur l'axe de la torche ( $r=0$ ) pour les transitions  $\Delta v = 0$  et  $\Delta v = -1$ .

Il est alors assumé que le plasma peut être caractérisé par une seule et même température. Le profil radial de température, déterminé par le fit du spectre mesuré du système violet du CN à l'aide du code SESAM, est représenté dans le Tableau 2.



Il serait intéressant de compléter ces mesures de profils de températures par des mesures de températures issues de raies spectrales atomiques. Ceci permettrait d'obtenir la température d'excitation  $T_{\text{exc}}$  des niveaux électroniques. Cette température serait alors comparée aux températures rotationnelles et vibrationnelles du système de CN afin de confirmer l'hypothèse du plasma à l'équilibre thermique. De nouvelles mesures spectrales doivent être réalisées dans le domaine [720-900] nm pour considérer les émissions de l'oxygène atomique (triplet à 777 nm).

Distance radiale (mm)	Température (K)
0	6050 +- 50
0,5	6050 +- 50
1	6050 +- 50
1,5	5900 +- 50
2	5900 +- 100

Tableau 2. Profil radiale de la température dans le plasma CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

## 4.2. Equilibre chimique

La température du plasma est maintenant connue, et un profil radial relativement plat a été obtenu concernant la région émissive du plasma. Les conditions d'obtention de l'équilibre chimique doivent maintenant être étudiées.

Initialement, nous devons déterminer l'histoire thermique du gaz plasma lorsque il entre dans la zone de chauffage (inducteur). Connaissant la température du plasma, l'approximation que celle-ci démarre de 300 K pour atteindre 6000 K est faite. Un simple calcul basé sur l'application de la loi de Fourier nous permet d'estimer le temps requis pour chauffer le gaz :

$$\Delta t = \frac{\lambda \cdot S \cdot \Delta T}{v \cdot \Phi} \quad (2)$$

où  $\lambda$  représente la conductivité thermique du gaz CO<sub>2</sub> (0.017 W/m.K), S la section du tube,  $\Delta T$  la variation de température,  $v$  la vitesse du gaz plasma (0.173 m/s) et  $\Phi$  la puissance transférée au plasma (on supposera que 40% de la puissance injectée est effectivement transférée au plasma). L'ordre de grandeur de  $\Delta t$  est 0.2 ms, ce qui est relativement faible par rapport au temps de résidence de l'écoulement déterminée précédemment.

Deuxièmement, la détermination des taux de réactions est réalisée pour montrer si le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique dans un plasma CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> est inférieure à 30 ms pour la température considérée. Ceci est le propos du paragraphe suivant.

### 4.2.1. Calcul des taux de réaction

L'hypothèse faite est que le plasma est chauffé de 300 à 6000 K entre l'entrée de l'inducteur jusqu'à la zone de mesure. Ainsi, on peut considérer grossièrement que le plasma est chauffé de 1500 K entre deux spires successives. Un calcul à une dimension, des concentrations d'espèces, utilisant un ensemble de taux de réactions est entrepris dans l'hypothèse restrictive que la température augmente instantanément de 1500 K. Cela permet de vérifier le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre des concentrations des espèces du plasma pour la nouvelle température  $T_0 + 1500$  K,  $T_0$  étant la température initiale où les concentrations sont à l'équilibre. Ce temps calculé doit être considéré comme une valeur majorée du temps d'équilibre car la température n'augmente pas instantanément mais de manière plutôt graduelle.

Un ensemble de taux de réactions directes ( $K_d$ ) proposé par Park [4] pour l'atmosphère martienne est utilisé pour le calcul. Les taux de réactions inverses ( $K_i$ ) sont calculés par la détermination des constantes d'équilibre  $K_{eq}$  et l'utilisation de la formule suivante :

$$K_i = \frac{K_d}{K_{eq}} \quad (3)$$

Les constantes d'équilibre ont été déterminées par le calcul des concentrations à l'équilibre des espèces chimiques du gaz de type martien à une température donnée  $T$ . Un programme numérique basé sur la technique de minimisation de l'énergie libre de Gibbs est employé pour aboutir aux concentrations à l'équilibre.

Un calcul a été effectué pour un plasma à l'équilibre passant instantanément de 3000 K à 4500 K. L'évolution temporelle des concentrations des espèces chimiques, normalisées par rapport à leurs nouvelles valeurs d'équilibre à 4500 K, est reportée sur la Figure 9.

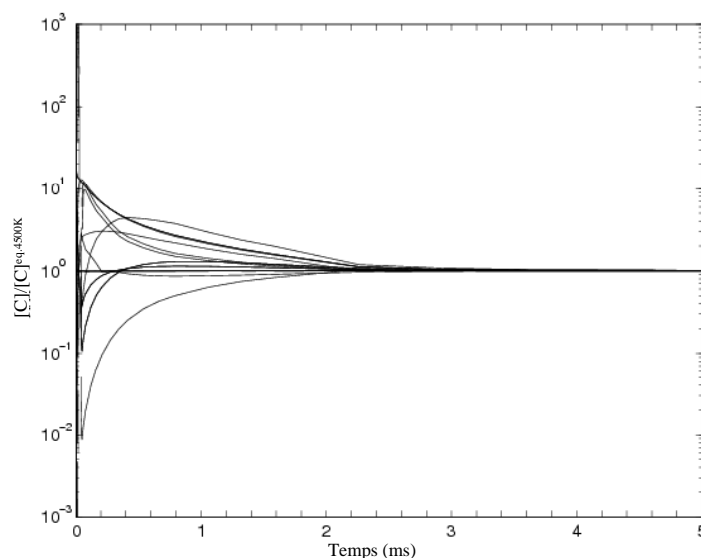


Figure 9. Evolution de la composition chimique d'un plasma CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> à l'équilibre à  $T = 3000$  K et instantanément chauffé à  $T = 4500$  K.

Il est vérifié que le temps nécessaire pour achever les conditions d'équilibre chimique à la nouvelle température ne dépasse pas 4 ms. En comparaison avec les 30 ms obtenues précédemment, on peut alors considérer, par rapport à notre configuration expérimentale, que l'équilibre chimique est atteint dans la zone de l'inducteur où les mesures spectrales sont enregistrées.

#### 4.2.2. Composition du plasma CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

Dans la torche ICP, le plasma est formé à la pression atmosphérique, donc toutes les réactions chimiques s'opèrent à cette pression. L'équilibre chimique est atteint lorsque l'énergie libre de Gibbs est minimale. Afin de résoudre cette minimisation, deux autres relations sont nécessaires, à savoir la neutralité électrique et la loi de Dalton.

Les espèces chimiques prises en compte pour le calcul sont les suivantes : 11 espèces atomiques (C, C<sup>-</sup>, C<sup>+</sup>, C<sup>++</sup>, N, N<sup>+</sup>, N<sup>++</sup>, O, O<sup>-</sup>, O<sup>+</sup>, O<sup>++</sup>), les électrons (e<sup>-</sup>), 16 espèces diatomiques (C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub><sup>+</sup>, CN<sup>+</sup>, CO, CO<sup>-</sup>, CO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO, NO<sup>+</sup>, NO<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>) et 23 espèces poly-atomiques (C<sub>2</sub>N, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>, CNN, CNO, CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, N<sub>3</sub>, NCN, NO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>).

La Figure 10 représente le calcul de composition d'un plasma pour une atmosphère de type martienne à l'équilibre thermique [5]. Les principales espèces sont CO et O pour les températures inférieures à 7500 K. Pour les températures inférieures à 5000 K, la neutralité électrique est faite entre NO<sup>+</sup> et e<sup>-</sup> alors que pour les températures supérieures à 7000 K, celle-ci est obtenue entre C<sup>+</sup> et e<sup>-</sup>.

De tels calculs, avec la détermination des profils radiaux de températures du plasma et la vérification de l'équilibre thermodynamique du plasma, permettent d'obtenir les concentrations locales d'espèces dans le plasma. Ces paramètres (température et profils de concentrations) suffisent pour lancer une simulation de l'émission radiative du plasma le long du rayon. Ces calculs peuvent alors être comparés avec les résultats issus des spectres calibrés dans le but d'estimer la précision des données spectrales utilisées dans les codes de calculs.

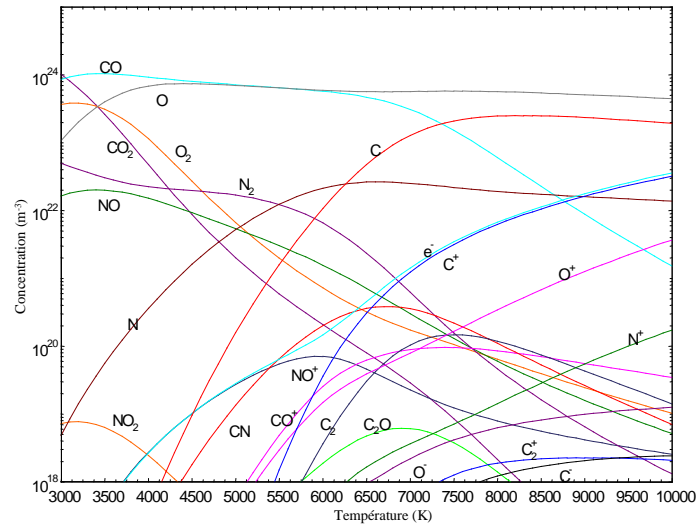


Figure 10. Composition d'un plasma  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$  (97% - 3%).

## 5. Conclusion

Un cas test dédié à la validation de codes radiatifs simulant la radiation d'un plasma de type martien dans des conditions d'équilibre dans le proche UV et le proche IR a été défini. Les premières investigations mènent à confirmer que le plasma étudié est en équilibre thermodynamique dans la zone d'étude considérée. Ce résultat doit être avalisé à travers la détermination de la température d'excitation à partir des mesures d'intensités de raies spectrales atomiques dans le domaine [720-900] nm.

Les profils de concentration des espèces ainsi que la température radiale peuvent être fournis pour effectuer un calcul de transfert radiatif et comparer le spectre calculé avec celui mesuré. Cette méthodologie est la même que celle décrite par Laux [1].

Finalement, les calculs de radiations théoriques montrant que la majorité de l'émission d'un plasma de type martien se situe dans le vide-UV et les régions infra-rouge, il serait intéressant d'étendre le domaine spectral des mesures à ces nouvelles régions pour procurer plus de données de validation pour les codes spectraux.

## Références

- [1] Laux C.O., "Optical diagnostics and radiative emission of air plasmas", *Stanford University*, HTGL Report No. T-288, 1993.
- [2] Vacher D., Faure G., André P., "Thermodynamic considerations and optical emission diagnostics of a  $\text{N}_2/\text{O}_2$  mixture in an inductively coupled plasma", *Spectrochimica Acta Part B*, 56, pp.309-330, 2001.
- [3] Lino da Silva M., "Simulation des propriétés radiatives du plasma entourant un véhicule traversant une atmosphère planétaire à vitesse Hypersonique – Application à la planète Mars", Thèse, *Université d'Orléans*, 2004.
- [4] Park C., Howe J.T., Jaffe R.L., Candler G.V., "Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, II : Mars entries", *Journal of Thermophysics and Heat transfer*, Vol. 8, No. 1, pp. 9-23, 1994.
- [5] André P., "Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique", Thèse No. 771, *Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand*, 1995.